

R3

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-299156  
 (43)Date of publication of application : 12.11.1993

51)Int.CI.

H05B 3/12  
C22C 27/00

BEST AVAILABLE COPY

21)Application number : 04-104953

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

22)Date of filing : 23.04.1992

(72)Inventor : SAKURAI CHIHIRO  
UEKI MASANORI  
SATO YUTAKA  
KANEMATSU KINJI  
HAMAI KAZUO

## 54) HIGH-MELTING POINT METAL HEATER AND ITS MANUFACTURE

### 57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a high-melting point metal heater capable of being used for a long time in the oxidizing atmosphere.

**CONSTITUTION:** The base material of a heater is made of at least one kind of metal or alloy of V, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Cr, and a film mainly made of zirconia is formed on the surface of the base material. A sol containing a zirconium element is coated on the surface of the base material of the heater, then it is heat-treated at 200° C or above. The heater capable of being used for a longer time than high-melting point metal heaters used in the past is provided.

### EGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299156

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl.  
H 05 B 3/12  
C 22 C 27/00識別記号 庁内整理番号  
A 7913-3K

F I

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-104953

(22)出願日 平成4年(1992)4月23日

(71)出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 桜井 千尋  
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 植木 正憲  
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 佐藤 裕  
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 矢葺 知之 (外1名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高融点金属ヒーターとその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 酸化性雰囲気中においても長時間使用可能な高融点金属ヒーターとその製造方法。

【構成】 ヒーターの基材がW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなり、前記基材の表面に主としてシリコニアからなる被膜を形成したことを特徴とする高融点金属ヒーター、およびヒーターの基材の表面へ、ジルコニウム元素を含有するゾルをコーティングした後、200°C以上で熱処理することを特徴とする高融点金属ヒーターの製造方法である。この方法を用いて製造された高融点金属ヒーターは、従来使用されている高融点金属機ヒーターよりも長時間使用可能なヒーターとなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒーターの基材がW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなり、前記基材の表面に主としてジルコニアからなる被膜を形成したことを特徴とする高融点金属ヒーター。

【請求項2】ヒーターの基材がW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなるヒーターの基材の表面へ、ジルコニウム元素を含有するゾルをコーティングした後、200°C以上で熱処理することを特徴とする高融点金属ヒーターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化性雰囲気中においても長時間使用可能な高融点金属ヒーターとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】鉄鋼産業において、耐火物を使用する際には、急激な熱変化により耐火物に亀裂、割れ等が入らないようにあらかじめ耐火物に予熱を加えることを必要とする場合がある。例えば、特に溶鋼と直接接触をし、急激な温度変化が起きる浸漬ノズル先端部などであるが、そのような場合には、耐火物を1500°C程度の高温に加熱するが多く、加熱のためにガスバーナーや高融点金属ヒーターがよく使用されている。しかしながら、ガスバーナーでは1500°C程度の高温に加熱することは難しく、かつ効率があまり良くない。また、高融点金属ヒーターであっても非常に酸化がおこりやすく長時間の使用は困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のガスバーナーよりも効率よく加熱することのできる高融点金属ヒーターの耐酸化性を改善せんとするものであり、酸化性雰囲気中においても長時間の使用が可能となる高融点金属ヒーターとその製造方法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ヒーターの基材がW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなり、前記基材の表面に主としてジルコニアからなる被膜を形成したことを特徴とする高融点金属ヒーター、及びW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなる、ヒーターの基材の表面へジルコニウム元素を含有するゾルをコーティングした後200°C以上で熱処理することを特徴とする高融点金属ヒーターの製造方法である。

【0005】以下に本発明についてその内容を詳細に説明する。本発明において高融点金属であるタンクステン

(W)、レニウム(Re)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、もしくはそれらの合金の純度は、特に限定されないが、融点低下を防ぐために95%以上であることが好ましく、またヒーターとして使用するためにワイヤー、平板などの型に加工されていることが望ましい。また、合金としては、前述の高融点金属を基とする合金であれば、組成は特に限定されないが、好適な合金としては、タンクステンモリブデン、タンクステンレニウム、ニクロム等を例示できる。

【0006】ヒーター基材の表面に形成した、主としてジルコニアからなる被膜とは、ジルコニア単味だけでなくイットリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウム等のいわゆる安定化剤によって部分安定化や安定化されたジルコニアも含むと言う意味である。

【0007】ヒーター基材の表面に耐酸化性被膜を形成するために用いるジルコニウム元素を含むゾルとしては、ジルコニウム元素を含有すればどのような方法で作られたゾルでもかまわない。例えば、既知の手法として知られているオキシ塩化ジルコニウムの加水分解によって作られたゾルや、ジルコニウムアルコキシドより作製されたゾルなどが使用できる。これらのゾルの中でも、ジルコニウムアルコキシドを酸を含む過酸化水素水で加水分解を行い、その透明前駆体を蒸発乾固させ再び有機系溶媒に分散させたゾル等が好ましいものである。これは、溶媒が有機物であるため乾燥が早く、コーティング表面が滑らかとなり、また密着強度もオキシ塩化ジルコニウムの加水分解によって作られたゾルのように溶媒が水の場合よりも高くなるからである。

【0008】本発明の高融点金属ヒーターを熱処理あるいは通電により加熱して、昇温することによりコーティング被膜は結晶質のジルコニウム酸化物となるが、ジルコニウム酸化物、すなわちジルコニアは融点が2715°Cとセラミックスの中でも高融点であり、そのうえ酸化物であるために高温下の酸化性雰囲気中でも使用が可能となる。さらに、ジルコニアと金属の熱膨張係数が比較的近いために割れ、剥離が生じにくい。すなわち、ヒーター基材の表面に耐酸化性被膜を形成する為に用いるゾルはジルコニウム元素を含む必要がある。

【0009】また、ゾルには安定化剤としてマグネシウム、カルシウム、イットリウム、セリウムの含有したゾルあるいはその塩を添加することができる。経済性、価格、強度等の点からみるとマグネシウムで部分安定化したジルコニアとなる組成のゾルが望ましい。

【0010】当該金属からなるヒーターの基材ゾルをコーティングする手法としては、刷毛塗り、ディップコーティング、スピンドルコーティング等既知の手法で行うことができる。コーティングの膜厚はそのヒーターの使用環境等に影響されるが大体5μm以上とすることが望ましい。しかしながら、ディップコーティング、スピンドル

3

ティングでは1回のコーティング厚みが0.5 μm程度と薄いために、乾燥とコーティングを数回繰り返し行いコーティング厚みを増大させ所望の厚さとすればよい。  
【0011】コーティングされたゾルは、コーティング被膜と基材との密着性を良くするために熱処理を施す。この際の処理温度は、金属の種類、ゾルの種類により変化するが200°C以上の温度が必要である。ただし、あまり急激な昇温速度で熱処理を行うと割れが生じる場合があるため、昇温速度として200°C/h程度以下が望ましい。以上的方法で作製された高融点金属ヒーターは、酸化性雰囲気中においても長時間の使用が可能となる。

## 【0012】

【作用】ヒーターの基材がW, Re, Mo, Ta, Nb, Ni, Crの少なくとも1種の金属もしくは合金からなり、前記基材の表面にジルコニアの被膜を形成したことを特徴とする高融点金属ヒーターにおいて、基材の表面のコーティング被膜であるジルコニアは、融点が2715°Cとセラミックスの中でも高融点であり、そのうえ酸化物であるために高温下の酸化性雰囲気中でも長時間の使用が可能となる。さらにジルコニアと金属の熱膨張係数が比較的近いために割れ、剥離は生じにくい。

## 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 実施例1

オキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水200mlに溶解させ、攪拌しながら80°Cの温度に約1日保ち、オキシ塩化ジルコニウムの加水分解によりジルコニアゾルを作製した。それに硝酸イットリウムを熱処理後の被膜の組成が30mol%イットリニアージルコニアとなるように添加し、溶媒(水)の量を調整してゾルの粘度が10cps程度となるように調整した。前記ゾルを用いて、純度99.5%、直徑0.5mmのW線にコーティングを行った。そのときの手法としてはディップコーティング法で、引き上げ速度は、2mm/sとした。1回のコーティングでは約0.5μmの膜厚であったので、ディップコーティングと乾燥を10回繰り返した後、500°Cに昇温を行い基材との密着性を向上させて、高融点金属ヒーターとした。被膜は、部分安定化されたジルコニアであり、厚みは約6μmであった。

## 【0014】用意したW線ヒーターを耐火物からなる浸\*

4

\*漬ノズルの先端部分に巻き付け予熱に使用したところ、1500°Cまで昇温が可能であった。浸漬ノズルをヒーターから引き抜き、ヒーターの断面を光学顕微鏡で観察をした。内部のW金属は酸化による変色は見られなかった。またコーティング被膜に割れや剥離は見られなかった。

## 【0015】実施例2

ジルコニウムノルマルブトキシド(市販90%ブタノール溶液)5molに過酸化水素水(過酸化水素30wt%含有)の中に含まれる過酸化水素がジルコニウムノルマルブトキシドに対して10mol倍となるように過酸化水素水を加え、直ちに硝酸をジルコニウムノルマルブトキシドに対して0.75mol倍となるように加えた。強搅拌をすると約1時間後に透明なジルコニアゾルの前駆体となつた。その前駆体をエバボレーターで蒸発乾固し、エタノールを加えジルコニアゾルとした。そのジルコニアゾルにマグネシアゾル(ブルーサイトゾル)を熱処理後の被膜が8mol%マグネシアジルコニア、すなわち部分安定化ジルコニアとなる組成のゾルを作製した。このゾルをエタノールの量を調整することで100cps程度の粘度とし、5回刷毛塗りをして純度99.9%のNbワイヤーにコーティングを行つた。1日乾燥後200°Cに昇温を行い金属との密着性を強くし、高融点金属ヒーターとした。そのヒーターを用い大気中で通電試験を行つたところ、1800°Cまでヒーター温度は上昇し、2時間、50kVの通電でも酸化による電流の変化や断線は起らなかった。

## 【0016】比較例1

市販、純度99.5%のWワイヤーに50kVの通電試験を行つた。10分後、1000°C程度に温度が上昇した後、Wワイヤーからスパークが起り断線した。その断面を光学顕微鏡で観察したところ、酸化により変色が起こつておらず、また、強度も容易に手で折ることができる程度に低下していた。

## 【0017】

【発明の効果】本発明では、従来使用されている高融点金属ヒーターよりも長時間使用可能なヒーターが、ジルコニウム元素を含有するゾルをヒーターの基材の表面へコーティングした後、熱処理することで、主としてジルコニアからなる被膜を形成することにより製造可能である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年6月3日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

## 実施例1

オキシ塩化ジルコニウム100gを蒸留水200mlに溶解させ、攪拌しながら80°Cの温度に約1日保ち、オキ

シ塩化ジルコニアの加水分解によりジルコニアゾルを作製した。それに硝酸イットリウムを熱処理後の被膜の組成が3.0 mol %イットリア-ジルコニアとなるように添加し、溶媒(水)の量を調整してゾルの粘度が10 cps 程度となるように調整した。前記ゾルを用いて、純度99.5%、直徑0.5 mmのW線にコーティングを行った。そのときの手法としてはディップコーティング法\*

\*で、引き上げ速度は、2 mm/sとした。1回のコーティングでは約0.5 μm の膜厚であったので、ディップコーティングと乾燥を10回繰り返した後、500°Cに昇温を行い基材との密着性を向上させて、高融点金属ヒーターとした。被膜は、部分安定化されたジルコニアであり、厚みは約6 μm であった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 兼松 勤治

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 浜井 和男

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

BEST AVAILABLE COPY